

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-151403

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

C08F 2/02
 B29C 39/16
 B29D 7/00
 C08F120/14
 // B29K 33:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 06-317807

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1994

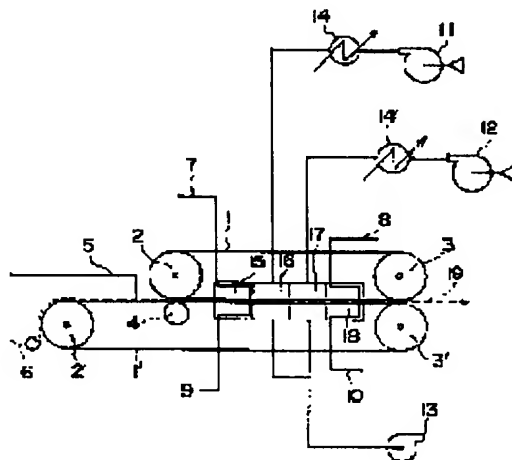
(72)Inventor : MORIKAWA MOTOHIRO
 NISHIDA TOSHIHIKO
 KIKUYA NOBUYUKI

(54) PRODUCTION OF PLATY METHACRYLATE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a platy polymer advantageous in production cost and capable of reducing polymerization time and energy consumption by adding a polymerization initiator to a methyl methacrylate syrup, feeding the resulting syrup to a mold, starting the polymerization by heating and continuing the polymerization by using the autogenous heat.

CONSTITUTION: 0.03-5wt.% at least one polymerization initiator is added to a methyl methacrylate syrup having a viscosity of 100 P or above at 20° C and having a polymer content of 25-60wt.%, and the resulting syrup is fed to a stainless steel belt 1' from a feed pipe 5. Each side formed between the belts 1 and 1' is sealed with an elastic gasket 6, the syrup sandwiched between the belts 1 and 1' is conveyed, preheated to 50-90° C in a heating zone 15 and kept at a polymerization temperature of 60-100° C in heating zones 16 and 17 to be polymerized to a polymer content of 70-90%. The temperature of the syrup is kept at 60-150° C in a heating zone 18 to accomplish the polymerization by actively using the autogenous polymerization heat. The polymerization peak temperature of the syrup during this polymerization is 105-140° C.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151403

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 F 2/02 | M A T | | | |
| B 2 9 C 39/16 | | 2126-4F | | |
| B 2 9 D 7/00 | | 2126-4F | | |
| C 0 8 F 120/14 | M L Y | | | |
| // B 2 9 K 33:00 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-317807

(22) 出願日 平成6年(1994)11月29日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 森川 元広

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西田 俊彦

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72) 発明者 菊屋 信之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

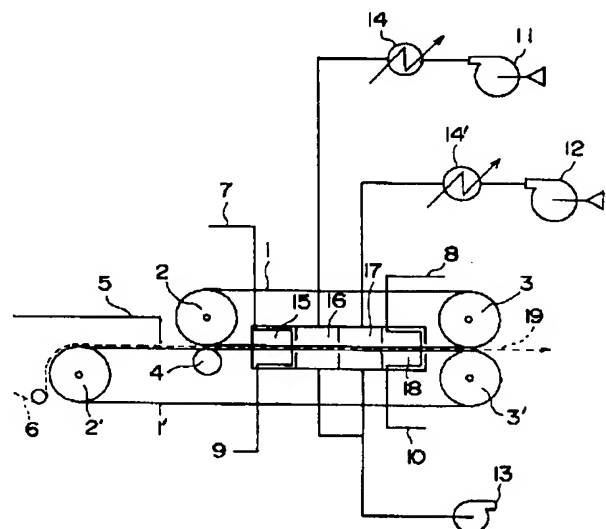
(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 メタクリル系板状重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 製造時間の短縮及び省エネルギー化が可能となるメタクリル系板状重合体の製造方法を提供する。

【構成】 20℃での粘度が100ポイズ以上で重合体含有率が25～60重量%であるメタクリル酸メチル系シラップに1種以上の重合開始剤を添加し、このシラップを鋳型に供給して50～100℃の温度に加熱し重合体含有率が少なくとも70重量%に達した後、重合中のシラップ温度とほぼ同じかもしくはそれ以上の温度下で自生する重合発熱を利用して重合する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20℃での粘度が 100 ポイズ以上で重合体含有率が 25～60 重量%であるメタクリル酸メチル系シラップに 1 種以上の重合開始剤を添加し、このシラップを鋳型に供給して 50～100℃の温度に加熱し重合体含有率が少なくとも 70 重量%に達した後、重合中のシラップ温度とほぼ同じかもしくはそれ以上の温度下で自生する重合発熱を利用して重合を行うことを特徴とするメタクリル系板状重合体の製造方法。

【請求項 2】 重合中のシラップ温度とほぼ同じかもしくはそれ以上の温度が 60～150℃であることを特徴とする請求項 1 記載のメタクリル系板状重合体の製造方法。

【請求項 3】 自生する重合発熱を利用して重合するシラップのピーク温度が 105～140℃であることを特徴とする請求項 1 記載のメタクリル系板状重合体の製造方法。

【請求項 4】 鋳型が上下に相対するように配置され、同一方向に同一速度で走行する 2 個のエンドレスベルトと、その両側辺部でエンドレスベルトに挟まれて走行する連続したガスカートとで構成される鋳型であることを特徴とする請求項 1 記載のメタクリル系板状重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタクリル系板状重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 メタクリル樹脂板を注型重合によって製造する方法として、四辺をポリ塩化ビニル等のガスカートでシールした一対の無機ガラスからなる鋳型（セル）にメタクリル酸メチルモノマーまたはその部分重合物であるシラップを注入し、鋳型内で重合させて板を得るセルキャスト法と、上下に相対するように配置された 2 個のエンドレスの金属回転ベルトとその両側辺部でベルト間に挟まれたガスカートでシールされて構成される鋳型にメタクリル酸メチルのシラップを連続的に注入し重合させて板を得る連続製板法（例えば、特公昭 46-41602 号公報、同 47-33495 号公報、同 47-33497 号公報、同 47-34815 号公報など）とが挙げられる。

【0003】 これらの方法のうち、後者の連続製板法は、重合工程を連続化しているために、セルキャスト法に比べて生産性が高いばかりでなく、長尺物や付加価値の高い製品を得ることができるという特徴を有している。

【0004】 しかしながら、連続製板法は、ベルト重合装置が大規模化するため製造コスト的に不利であり、後重合工程の必要性から大幅な重合時間の短縮や省エネルギー化が難しく、また、得られた板状重合体を加熱処理

すると重合体表面にヘイズが発生することがあるという欠点を有している。

【0005】 従って、メタクリル系樹脂の各種物性を低下させることなく製造コスト的に有利で、かつ重合時間の短縮や省エネルギー化が達成できるメタクリル系板状重合体の製造方法の確立が望まれている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、上述の製造方法を確立すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに到った。すなわち、本発明は、20℃での粘度が 100 ポイズ以上で重合体含有率が 25～60 重量%であるメタクリル酸メチル系シラップ（以下、単にシラップという。）に 1 種以上の重合開始剤を添加し、このシラップを鋳型に供給して 50～100℃の温度に加熱し重合体含有率が少なくとも 70 重量%に達した後、重合中のシラップ温度とほぼ同じかもしくはそれ以上の温度下で自生する重合発熱を利用して重合を行うことを特徴とするメタクリル系板状重合体の製造方法にある。

【0007】 本発明で用いられるシラップの原料となる単量体は、メタクリル酸メチル単独またはメタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物であり、単量体混合物の場合メタクリル酸メチルは 80 重量%以上であることが望ましい。

【0008】 メタクリル酸メチルと共に使用される単量体としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

【0009】 上記の単量体を重合してシラップを得るのに使用される重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシイド、ベンゾイルパーオキシイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシイド等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソプロピルチロニトリル、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）等のアゾ化合物が挙げられる。重合開始剤の添加量は、通常単量体に対して 0.01～0.5 重量%であるが重合温度や目的とする重合体転化率によって適宜決定される。

【0010】 シラップを得るに当っては、必要に応じて分子量調整剤を使用することができる。具体的にはアル

キル基または置換アルキル基を有する第1級、第2級または第3級のメルカプタン、例えば、n-ブチルメルカプタン、i-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、s-ブチルメルカプタン、s-ドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン等が挙げられる。分子量調整剤の使用量は特に限定されないがシラップに対して0.01~0.1重量%の範囲である。

【0011】上記の単量体から製造されるシラップは、20℃での粘度が100ポイズ以上で重合体含有率が25~60重量%であることが必要である。シラップの粘度が100ポイズ未満または重合体含有率が25重量%未満では重合時間が長くなり、一方、重合体含有率が60重量%を越えると重合開始剤の混合や鋳型へのシラップの供給が困難となる。

【0012】上記の粘度および重合体含有率を有するシラップは、公知の方法、例えば特公昭40-3701号公報、特公昭47-35307号公報、特公昭53-39918号公報等に記載の方法により製造することができる。

【0013】次に、上記のシラップに添加される重合開始剤としては、上述のシラップを得る際に用いられる重合開始剤と同様のものが使用される。重合開始剤の添加量は、通常シラップに対して0.03~0.5重量%が好ましい。

【0014】なお、本発明で用いられるシラップには、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば酸化安定剤、可塑剤、染料、顔料、離型剤等を添加してもよい。

【0015】本発明のメタクリル系板状重合体を得るのに使用される鋳型としては、上記した特公昭46-41602号公報、同47-33495号公報等に記載されるような上下に相対するように配置され、同一方向に同一速度で走行する2個のエンドレスベルトと、その両側辺部でエンドレスベルトに挟まれて走行する連続したガスケットとで構成される連続的に板状重合体を製造する方式のものが好ましい。

【0016】図1は、本発明のメタクリル系板状重合体を連続的に製造するのに使用される重合装置の一例を示す概略説明図である。

【0017】図1に示す重合装置においては、上下に配置した2個のステンレス製のエンドレスベルト1、1'はそれぞれ主プーリ2、3、2'、3'で張力が与えられ、同一方向に同一速度で走行するように駆動される。

【0018】ロール4は、走行するエンドレスベルトを水平に支持し、ベルト面間距離、すなわちシラップの厚さを規制する。

【0019】シラップは、図示していないが定量ポンプ等により貯蔵槽からシラップ供給管5に送られてベルト1'上に供給される。

【0020】ベルト面間の両側辺部は連続した弾力性の

あるガスケット6でシールされ、ベルト1、1'に挟まれて移動する。

【0021】ベルト1'上に供給されたシラップは、ベルト1、1'に挟まれて走行し、加熱ゾーン15、16、17および18を順次に通過して重合を完結し、板状重合体19を形成する。

【0022】図1においては、加熱ゾーン15は蒸気パイプによる空気加熱、加熱ゾーン16、17はブローアによる熱風加熱、加熱ゾーン18は蒸気パイプによる空気加熱を用いる例を示しているが、これ以外の加熱手段、例えば、水浴加熱、電熱加熱、赤外線加熱、電磁誘導加熱等の公知の方法を用いることができる。本発明においては熱風加熱、電熱加熱、赤外線加熱等の手段を用いていることが好ましい。

【0023】本発明の方法は、上記の如く重合装置を用いて実施されるが、加熱ゾーン15においてはシラップを50~90℃に予備加熱させる。

【0024】加熱ゾーン16、17においては、シラップの重合を行い、重合体含有率が少なくとも70重量%、好ましくは70~90重量%となるまで重合させる。この加熱ゾーン16、17においては、シラップの重合温度は60~100℃の範囲に保持される。なお、ここで示している重合体含有率は、バッチ製板実験の途中でサンプルを取り出し、急速冷却することにより重合を停止し測定したものである。

【0025】次に加熱ゾーン18においては、さらにシラップを重合させて重合を完結させるが、この加熱ゾーン18は重合中のシラップ温度とほぼ同じかもしくはそれ以上の温度、好ましくは60~150℃の温度に維持し、自生するシラップの重合発熱を利用して重合を行う。すなわち、重合発熱を積極的に利用して重合を完結させる。この時のシラップの重合ピーク温度は105~140℃、好ましくは110~130℃である。

【0026】本発明の方法において、重合体含有率が70重量%未満で、重合中のシラップ温度とほぼ同じかもしくはそれ以上の温度で自生する重合発熱を利用して重合させた場合、板状重合体中に気泡が発生するようになるので好ましくない。

【0027】実質的な重合の完結は少なくとも重合体含有率が95重量%、好ましくは95重量%以上とすることにより達成される。

【0028】以下、実施例によりさらに具体的に説明する。実施例においては、図1に示す重合装置を用いて行った。なお、実施例における物性の評価は以下に示す方法を用いて行った。

【0029】(1) 重合体含有率
ガスクロマトグラフィーにより残存単量体を測定して求めた。

【0030】(2) ヘイズ
樹脂板を160℃の熱風中に4分間放置した後、肉眼に

より樹脂板表面を観察した。

【0031】〔実施例1〕0.016重量%の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、0.2重量%のn-ドデシルメルカプタン、4重量%のアクリル酸ブチルを含有するメタクリル酸メチルを流量6 kg/hでポンプにより重合槽に供給し、重合槽の内液を十分に均一に攪拌し、温度を130℃に維持して10分間重合を行った。吐出側での重合反応物(シラップ)の重合体含有率は28重量%であり、粘度は12ポイズであった。

【0032】このシラップをコンデンサーで冷却しギヤポンプにより流量4.5 kg/hで送液し、これに重合体含有率が20重量%であり、0.32重量%のt-ヘキシルパーオキシピバレートと0.008重量%のアゾビスイソブチロニトリルの重合開始剤を含有する10℃に維持されたメタクリル酸メチルのシラップをポンプにより0.5 kg/hの割合で添加し、スタチックミキサーを内蔵した混合機で混合した。

【0033】次に、このシラップを、厚さ1.5 mm、幅500 mm、長さ10 m(ベルト1)と長さ12 m(ベルト1')の2本のステンレススチールから構成され、毎分0.04 mで走行するベルト1'上に供給管5より5.0 kg/hの流量で供給し、上下のベルト1, 1'で挟み圧延した。なお、ガスケット6は肉厚1.2 mm、外径16 mmの軟質塩化ビニル製中空パイプを使用した。ベルトにより圧延されたシラップを加熱ゾーン15で70℃に昇温した後、加熱ゾーン16(熱風82℃)を4分間、加熱ゾーン17(熱風69℃)を9分間、加熱ゾーン18(100℃)を6分間の滞在時間となるように順次に通過させて板状の重合体を得た。この板状重合体の重合体含有率は99.5重量%であり、板厚は3±0.09 mmで、ヘイズの発生はなかった。

【0034】なお、この重合における加熱ゾーン18にはいるシラップの重合体含有率は約72重量%であり、また加熱ゾーン18におけるシラップのピーク温度は130℃であった。

【0035】〔実施例2〕0.016重量%の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、0.22重量%のn-ドデシルメルカプタン、4重量%のアクリル酸ブチルを含有するメタクリル酸メチルを流量6 kg/hでポンプにより重合槽に供給し、重合槽の内液を十分に均一に攪拌し、温度を130℃に維持して16分間重合を行った。吐出側での重合反応物(シラップ)の重合体含有率は27.5重量%であり、粘度は10ポイズであった。

【0036】このシラップをコンデンサーで冷却しギヤポンプにより流量2.7 kg/hで送液し、これに重合体含有率が20重量%であり、0.14重量%のt-ヘキシルパーオキシピバレートと0.0035重量%の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの重合開始剤を

有する10℃に維持されたメタクリル酸メチルのシラップをポンプにより0.3 kg/hの割合で添加し、スタチックミキサーを内蔵した混合機で混合した。

【0037】次いで、このシラップを、実施例1で用いた同じ重合装置および方法によりメタクリル系板状重合体を得た。但し、ベルトは毎分0.04 mで走行させ、ベルトで圧延されたシラップを加熱ゾーン15で70℃に昇温した後、加熱ゾーン16(熱風72℃)を7.5分間、加熱ゾーン17(熱風62℃)を17.5分間、加熱ゾーン18(105℃)を12.5分間の滞在時間となるように順次に通過させて重合を行い、ガスケットは肉厚1.2 mm、外径16 mmの軟質塩化ビニル製中空パイプを使用した。また、シラップは3.0 kg/hで供給した。

【0038】得られた板状重合体の重合体含有率は99.4重量%であり、板厚は6±0.1 mmで、ヘイズの発生はなかった。

【0039】なお、この重合における加熱ゾーン18にはいるシラップの重合体含有率は約75重量%であり、また加熱ゾーン18におけるシラップのピーク温度は130℃であった。

【0040】〔実施例3〕0.03重量%の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、0.05重量%のn-ドデシルメルカプタンを含有するメタクリル酸メチルを流量10 kg/hでポンプにより重合槽に供給し、重合槽の内液を十分に均一に攪拌し、温度を130℃に維持して8.5分間重合を行った。吐出側でのシラップの重合体含有率は25重量%であった。このシラップをギヤポンプにより脱揮装置に送り、装置50 Torrの減圧状態に維持した。脱揮後の重合体含有率は36.2重量%、粘度は1100ポイズであり、温度は23℃であった。

【0041】脱揮後のシラップを脱揮装置下部に設けたギヤポンプにより流量5.6 kg/hで送液し、これに重合体含有率が20重量%であり、0.3重量%のt-ブチルネオデカノエートの重合開始剤を含有する10℃に維持されたメタクリル酸メチルのシラップをポンプにより0.6 kg/hの割合で添加し、スタチックミキサーを内蔵した混合機で混合した。

【0042】次いで、このシラップを、実施例1で用いた同じ重合装置および方法によりメタクリル系板状重合体を得た。但し、ベルトは毎分0.08 mで走行させ、ベルトで圧延されたシラップを加熱ゾーン15で70℃に昇温した後、加熱ゾーン16(熱風76℃)を3分間、加熱ゾーン17(熱風71℃)を7分間、加熱ゾーン18(109℃)を4分間の滞在時間となるように順次に通過させて重合を行い、ガスケットは肉厚0.8 mm、外径12 mmの軟質塩化ビニル製中空パイプを使用した。また、シラップは6.2 kg/hで供給した。

【0043】得られた板状重合体の重合体含有率は9

8.5重量%であり、板厚は 3.0 ± 0.07 mmで、ヘイズの発生はなかった。

【0044】なお、この重合における加熱ゾーン18にはいる直前のシラップの重合体含有率は約75重量%であり、また加熱ゾーン18におけるシラップのピーク温度は 125°C であった。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、安価な装置でメタクリル系板状重合体の生産が可能となり、またシラップ重合により発生する重合発熱を利用する重合を含めた一貫設備であるため、製造時間の短縮ならびに省エネルギー化が可能となり、かつ高速生産、厚板の生産、および品質改善も達成される等、その工業的意義は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

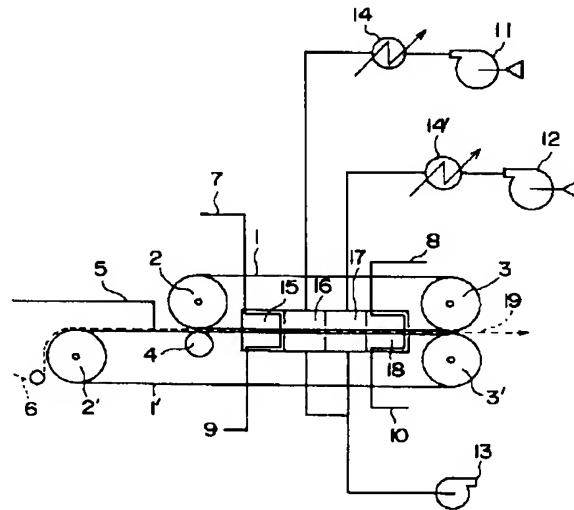
【図1】本発明のメタクリル系板状重合体を製造するの*

*に使用される装置の一例を示す概略説明図。

【符号の説明】

- 1, 1' エンドレスベルト
- 2, 2' プーリ
- 3, 3' プーリ
- 4 ロール
- 5 シラップ供給管
- 6 ガasket
- 7, 8 蒸気ライン
- 9, 10 ドレンライン
- 11, 12, 13 ブローア
- 14, 14' 熱交換器
- 15, 16, 17, 18 加熱ゾーン
- 19 板状重合体

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 2 9 L 7:00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所